Münster.1928.№ 6a

Phil. Dis

Chemie.

Glyceride der Laurin- und Myristinsäure.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

Vorgelegt von

Kurt Ebach

aus Münster in Westfalen.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin 1928.

Dekan: Herr Professor Dr. Benecke.

Referent: Herr Professor Dr. Bömer.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Glyceride der Laurin- und Myristinsäure.

Laurin- und Myristinsäure finden sich in der Natur vorwiegend im Lorbeeröl und in der Muskatbutter, nach denen sie benannt sind, ferner im Cocosfett und Palmkernfett.

Von Glyceriden beider Fettsäuren hat F. Krafft[1]) das Trilaurin aus Lorbeeröl und das Trimyristin aus Muskatbutter durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes dargestellt. Nach F. Krafft sind nur die Glyceride der Fettsäuren mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen im Vakuum des Kathodenlichtes destillierbar. Die Glyceride der höheren Fettsäuren zersetzen sich bei dieser Destillation. C. Amberger[2]) konnte aus Butterfett im Kathodenvakuum keine unzersetzten Glyceride abscheiden; selbst bei 200° war das Butterfett nicht destillierbar.

An gemischten Glyceriden der Laurin- und Myristinsäure sind von A. Bömer und J. Baumann[3]) durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes nach Krafft dargestellt aus Cocosfett:

	Schmelzpunkt
1. Caprylolauromyristin	15,0°
2. Myristodilaurin	33,0°
3. Laurodimyristin	38,1°

Aus Palmkernfett stellten A. Bömer und K. Schneider[4]) durch fraktionierte Lösung dar:

	Schmelzpunkt
1. Caprylomyristoolein	13,9°
2. Myristodilaurin	33,4°
3. Laurodimyristin	40,0°
4. Palmitodimyristin	45,2°
5. Myristodipalmitin	51,4°

Während also die Glyceride aus Cocosfett durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes dargestellt wurden, sind diejenigen aus Palmkernfett durch fraktionierte Lösung mittels Acetons gewonnen worden.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, **36**, 4342.
[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1918, **35**, 316 u. 339.
[3]) Daselbst 1920, **40**, 151.
[4]) Daselbst 1924, **47**, 89.

Es sollte nun weiter die Frage geprüft werden, ob es möglich ist, auch aus Palmkernfett durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes Glyceride darzustellen.

I. Versuche zur Vakuum-Destillation von Palmkernfett.

Bei der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung von Palmkernfett und Cocosfett und dem Vorkommen gleicher Glyceride in beiden Fetten erschien es nicht ausgeschlossen, daß wenigstens ein Teil der Glyceride des Palmkernfettes im Vakuum des Kathodenlichtes destillierbar ist.

Zu den dahinzielenden Versuchen benutzten wir ein Palmkernfett mit folgenden Kennzahlen:

Schmelzpunkt	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl
25,5—29,8°	36,9	244,4	16,2

Der Gehalt an flüssigen und festen Fettsäuren, nach Farnsteiner bestimmt, betrug:

Feste Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren
62,72%	31,80%

Dreimal je 50 g Palmkernfett wurden in gleicher Weise wie früher[1]) das Cocosfett der Destillation mittels einer Krafft'schen Quecksilberpumpe unterworfen. Die Metallbadtemperatur betrug während der Destillation 230—260°, während das innere Thermometer 200—240° zeigte:

Nr. der Destillation	Angewendete Menge g	Destillations-		Menge des Destillates	
		Temperatur	Dauer	g	in % des Ausgangsfettes
I	80,4	205—230°	1¾ Stunden	38,7	48,1
II	79,0	210—235°	2 „	17,0	21,5
III	81,3	—	—	—	—

Was den Verlauf der Destillation anbetrifft, so ging sie bei den Destillationen I und II unter starker Dampfentwickelung vor sich und bei III mißlang sie gänzlich, indem beim Eintritt des Siedens das Vakuum auf etwa 20 mm zurückging und die Flüssigkeit im Destillationskolben unter lebhaftem Wallen und Spritzen in die Vorlage überging. Der Grund hierfür lag in einer Zersetzung der Glyceride, die sich auch bereits bei den Destillationen I und II aus dem starken Acroleïngeruch des Destillates und des Rückstandes zu erkennen gab. Das Destillat war gelb und der Rückstand schokoladenbraun gefärbt. Die starke Zersetzung des Fettes ging auch aus dem hohen Säuregrade der Destillate hervor; dieser betrug beim Destillat I 370,3 und beim Destillat II 420,4, während der Säuregrad des Ausgangsfettes nur 38,8 betragen hatte und im Destillationsrückstande freie Säuren nicht vorhanden waren.

Da auch bei zwei weiteren Destillationen mit dem vorher von freien Fettsäuren befreiten Ausgangsfette keine besseren Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde nunmehr versucht, das Palmkernfett zunächst durch fraktionierte Krystallisation zu zerlegen und die so gewonnenen Fraktionen im Vakuum zu destillieren.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1920, **40**, 99.

Durch Krystallisation von 500 g entsäuertem Palmkernfett wurden drei Fraktionen von 140, 170 und 80 g und aus der Mutterlauge noch 110 g Fett erhalten. Als diese drei Fraktionen im Vakuum des Kathodenlichtes zu destillieren versucht wurde, traten die gleichen Zersetzungserscheinungen auf wie bei der Destillation des Ausgangsfettes. Die Destillate der drei Fraktionen wurden entsäuert und darauf ihre Kennzahlen bestimmt; hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Entsäuerte Destillate der Krystallfraktionen		
	I	II	III
Schmelzpunkt	30,2°	28,4°	26,6°
Verseifungszahl	244,8	243,9	243,5
Jodzahl	13,9	14,4	21,6

Wie man aus diesen Kennzahlen im Vergleich mit denen des Ausgangsfettes ersieht, handelt es sich bei diesen entsäuerten Destillaten offenbar um unverändertes Ausgangsfett, das bei den Zersetzungsvorgängen in die Destillationsvorlagen übergespritzt war.

Ebenso war es nicht möglich, nach Zusatz von gleichen Mengen von stark gehärtetem Sesamöl Teile des Palmkernfettes im Vakuum überzudestillieren. Endlich wurde noch versucht, ob sich bei größeren Zusätzen des destillierbaren Cocosfettes Anteile des Palmkernfettes überdestillieren lassen. Auch diese Versuche, bei denen 30—80% Cocosfett zugesetzt waren, verliefen ergebnislos; es trat bei der Destillation die gleiche Zersetzung ein wie beim Palmkernfett selbst.

Nach diesen vergeblichen Versuchen, das Palmkernfett im Vakuum zu destillieren, die offenbar darauf zurückzuführen sind, daß das Palmkernfett verhältnismäßig große Mengen ölsäurehaltiger Glyceride enthält, die sich zersetzen, ehe die Temperatur erreicht ist, bei der die im Vakuum des Kathodenlichtes destillierbaren im Palmkernfett vorkommenden Glyceride Myristodilaurin und Laurodimyristin überdestillieren, wurden zunächst die bereits von A. Bömer und J. Baumann bei Cocosfett angestellten Destillationsversuche wiederholt, um im Anschlusse daran zu ermitteln, ob bei diesem Fette eine Destillation der flüchtigen Glyceride auch dann noch möglich ist, wenn ihm größere Mengen ölsäurehaltiger nicht destillierbarer Glyceride zugesetzt werden.

Destillationsversuche mit Cocosfett.

Das zu diesen Versuchen verwendete Cocosfett wies folgende Kennzahlen auf:

Schmelzpunkt	26,8°	Reichert-Meißl'sche Zahl	7,5
Verseifungszahl	256,2	Polenske'sche Zahl	14,1
Jodzahl	9,2		

81 g dieses Cocosfettes wurden in der von A. Bömer und J. Baumann beschriebenen Weise destilliert, wobei ein wasserklares Destillat erhalten wurde, das bei Zimmertemperatur zu weißen Drusen erstarrte. Die Destillation wurde bei einer Innentemperatur von 250° unterbrochen. Das Destillat I (26 g = 32,1%) wurde entfernt und nach erneuter vollkommener Evakuierung wurde weiter destilliert. Die Destillation erwies sich jetzt als etwas schwieriger als zuvor, sie gelang aber trotzdem glatt. Es traten keinerlei Zersetzungserscheinungen, wie Dampfbildung, Stoßen und Spritzen, ein. Bei 265° wurde die Destillation wiederum unterbrochen. Das so gewonnene Destillat II (39 g = 42,2%) war weiß und bei Zimmertemperatur fest. Ein nochmaliger Versuch, weiter zu destillieren, mißlang; Stoßen und Spritzen bei starker Dampfentwickelung zeigten die eingetretene Zersetzung an. Der Grund hierfür lag vermutlich darin, daß die flüchtigen Glyceride bereits abdestilliert waren, denn der Rückstand betrug nur noch 19,7% des Ausgangsfettes.

Von den beiden Destillaten sowie vom Rückstande wurden der Schmelzpunkt, der Säuregrad und vom entsäuerten Fett die Verseifungszahl mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

	Schmelzpunkt	Säuregrad	Verseifungszahl	
Destillat I	20,5°	2,9	263,3 263,1	263,1
„ II	26,0°	1,95	251,9 252,1	252,0
Rückstand	32,0°	—	229,8 230,0	229,9

Die Destillate I und II wurden nochmals destilliert und dabei die Unterfraktion Ia und IIa erhalten. Die Destillation gestaltete sich bei den geringeren Substanzmengen schwieriger als bei der Destillation des Ausgangsfettes. Es durfte, um ein Spritzen zu vermeiden, nur sehr langsam erwärmt werden.

	Angewendete Menge	Destillations- Temperatur	Destillations- Dauer	Menge des Destillates
Destillat Ia	20 g	250—259°	¾ Stdn.	9,0 g = 45 %
„ IIa	32 g	270—275°	¾ „	19,2 g = 60 %

Die Destillate Ia und IIa waren wasserklar, farblos und bei Zimmertemperatur flüssig. Die Rückstände waren gelb gefärbt.

Von den Destillaten wurden folgende Kennzahlen — die Verseifungszahl nach dem Entsäuern — bestimmt:

	Schmelzpunkt	Säuregrad	Verseifungszahl	
Destillat Ia	16,5°	2,4	269,8 270,0	269,9
„ IIa . . .	23,9°	3,2	263,2 263,4	263,3

Aus diesen Versuchen geht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von A. Bömer und J. Baumann hervor, daß beim Cocosfett eine fraktionierte Destillation möglich und, wie aus den Schmelzpunkten und Verseifungszahlen ersichtlich ist, eine ziemlich weitgehende Trennung der Glyceride erreicht wird.

Es wurden nunmehr Versuche darüber angestellt, ob die flüchtigen Glyceride des Cocosfettes auch unter wechselnden Zusätzen von nichtflüchtigen Glyceriden destillierbar sind.

a) Destillationsversuche bei Gemischen von Cocosfett und gehärtetem Sesamöl.

40 g Cocosfett wurden mit 40 g gehärtetem Sesamöl verschmolzen und das Gemisch der Destillation unterworfen. Schon bei 240° Innentemperatur zeigte sich Dampf- und Blasenbildung. Die Flüssigkeit wallte und spritzte lebhaft im Kolben; der Kolbeninhalt zeigte nach Unterbrechung der Destillation stechenden Geruch nach Acrolein. Dagegen verliefen weitere Destillationen bei Gemischen von Cocosfett mit 25, 30 und 45% gehärtetem Sesamöl ganz normal. Zu bemerken ist jedoch, daß bei Zunahme der Sesamölzusätze die Destillation sich immer schwieriger gestaltete, bis schließlich Zersetzungserscheinungen auftraten:

Destillation	Gehalt an gehärtetem Sesamöl	Angewendete Menge	Destillations- Temperatur	Destillations- Dauer	Menge des Destillates
I	50 %	80 g	240—245°	½ Std.	—
II	45 „	78 „	250—280°	¾ „	30 %
III	30 „	85 „	240—278°	¾ „	45 „
IV	25 „	83 „	245—280°	½ „	55 „

Von den Destillaten wurden folgende Kennzahlen — die Verseifungszahlen nach dem Entsäuern — bestimmt:

Destillat	Schmelzpunkt	Säuregrad	Verseifungszahl
II	23,4°	4,0	263,2
III	24,3°	2,5	262,4
IV	25,0°	1,8	255,1

b) Destillationsversuche bei Gemischen von Cocosfett und Sesamöl.

Bei einem Zusatz von 5% Sesamöl zu Cocosfett ergab sich eine ruhige glatte Destillation wie beim reinen Cocosfett. Bei größeren Zusätzen von Sesamöl (15—60%) dagegen durfte nur sehr langsam erwärmt werden, um die Destillation ohne Stoßen durchzuführen und Zersetzungserscheinungen zu vermeiden. War dagegen die Destillation einmal im Gang, so verlief sie auch ohne Schwierigkeiten. Die Ergebnisse waren folgende:

Destillation	Gehalt an Sesamöl	Angewendete Menge	Destillations-Temperatur	Destillations-Dauer	Menge des Destillates
I	5 %	50 g	245—281°	½ Stde.	90 %
II	15 „	50 „	250—290°	¾ „	80 „
III	30 „	50 „	253—280°	¾ „	60 „
IV	40 „	50 „	240—290°	¾ „	35 „
V	60 „	50 „	240—290°	¾ „	10 „

Die Destillate waren wasserklar und farblos. Die flüchtigen Glyceride des Cocosfettes konnten somit aus dem Gemisch mehr oder weniger vollständig abdestilliert werden. Um zu prüfen, ob hierbei auch Teile des Sesamöles mit überdestillieren, wurde bei den Destillaten die Furfurolreaktion angestellt, und zwar in der Weise, daß je 1 ccm Fett in 10 ccm Trichloräthylen gelöst, 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und schließlich 3 Tropfen einer 1%-igen Furfurollösung hinzugegeben wurden. Die auftretenden Rotfärbungen nahmen in ihrer Stärke mit dem Gehalte der Mischung an Sesamöl zu. Es destillierten also offenbar im Vakuum Teile des Sesamöles bezw. des die Furfurolreaktion gebenden Körpers mit den flüchtigen Glyceriden des Cocosfettes über. Durch Destillation mit Wasserdampf konnte der die Furfurolreaktion gebende Körper aus dem Destillate nicht entfernt werden. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Gehalt des Gemisches an Sesamöl	Destillat %	Furfurolreaktion des Destillates
5 %	90	schwach rot
15 „	80	deutlich rot
30 „	60	ziemlich stark rot
40 „	35	stark rot
60 „	10	sehr stark rot

Der Destillationsrückstand der Mischung mit 40% Sesamöl zeigte schwache, der der Mischung mit 60% deutliche Furfurolreaktion.

Aus diesen Destillationsversuchen geht hervor, daß die flüchtigen Glyceride des Cocosfettes ohne wesentliche Zersetzung im Vakuum des Kathodenlichtes destillierbar sind, auch wenn ihnen Zusätze bis zu etwa der Hälfte von natürlichem oder gehärtetem Sesamöl gemacht sind.

Ob die dabei in den Destillaten auftretende Furfurolreaktion auf Übergehen unzersetzter Teile des Sesamöles zurückzuführen ist oder ob bei der Destillation aus dem Sesamöl lediglich der die Furfurolreaktion gebende Körper, das Sesamol, überdestilliert, wurde nicht einwandfrei festgestellt. Für letztere Möglichkeit spricht allerdings die Beobachtung, daß bei den Mischungen mit 40 und 60% Sesamöl die Destillationsrückstände die Furfurolreaktion weit schwächer zeigten als die Destillate.

II. Glyceride des Lorbeeröls.

Nach den Angaben der Literatur besteht das Lorbeeröl aus einem Gemisch eines festen Fettes (Trilaurin neben wenig Myristin) mit einem Öl, kleinen Mengen Harz und einem ätherischen Öl. Es löst sich in siedendem Alkohol und beim Erkalten scheiden sich daraus Krystalle von Trilaurin aus.

Die hohe Jodzahl (75—80) beweist, daß darin auch größere Mengen ungesättigter Fettsäuren (Ölsäure) vorhanden sein müssen.

F. Krafft[1]) gewann aus dem durch Alkohol isolierbaren festen Fett des Lorbeeröls durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes reines Trilaurin.

Eigene Untersuchungen.

Das zu den Untersuchungen verwendete rohe Lorbeeröl des Handels hatte eine tiefgrüne Farbe und halbfeste Konsistenz. Seine Kennzahlen waren folgende:

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, **36**, 4339.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
25—26°	197,8	69,9

1 kg dieses Öles wurde in der Wärme mit 1 l Alkohol (96 Vol.-%) behandelt, wobei ein bei ruhigem Stehen sich unten absetzendes Öl ungelöst blieb. Das Ganze wurde bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren der Krystallisation überlassen, und, nachdem diese beendet war, wurden die abgeschiedenen Krystalle mittels Witt'scher Platte mit Papierfilter von der alkoholischen Lösung und dem öligen Anteile abgesaugt. Das Filtrat wurde dann noch einen Tag lang stehen gelassen und die noch abgeschiedenen festen Anteile abfiltriert. Diese Behandlung mit Alkohol wurde bei dem festen Anteile zwecks möglichst vollständiger Beseitigung des Öles und des Farbstoffes noch dreimal wiederholt. Auf diese Weise wurden 193 g feste Anteile vom Schmelzpunkt 40,2° erhalten, die nunmehr durch fraktionierte Lösung aufgeteilt wurden.

Erste fraktionierte Lösung.

Die 193 g festen Anteile wurden in 100 ccm Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur (18°) unter häufigem Umrühren der Krystallisation überlassen. Nachdem sich ein fester Brei gebildet hatte, wurden die Krystalle mittels Witt'scher Platte unter öfterem Nachpressen mit dem Uhrglase abfiltriert. Die abgeschiedenen Krystalle wurden in derselben Weise weiter so oft gelöst und wieder auskrystallisieren gelassen, bis schließlich bei 8° keine Abscheidung mehr erfolgte. Als Lösungsmittel wurde bis zur 16. Krystallisation Aceton und darauf, als die Löslichkeit in Aceton zu gering wurde, Äther verwendet. Im übrigen wurde bei der fraktionierten Lösung in der üblichen Weise verfahren.

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden nach dem früher[1]) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Zu den Bestimmungen wurde ein und dasselbe Normal-Thermometer benutzt, das bis —10° in die Heizflüssigkeit (konc. Schwefelsäure) eintauchte. Die Schmelzpunkte wurden doppelt bestimmt und sind als unkorrigierte Werte angegeben. Unterhalb 40° kam eine wesentliche Korrektion nicht in Frage, oberhalb dieser Temperatur betrug sie:

Schmelzpunkt	40°	50°	60°	70°	80°
Korrektur	+ 0,08°	0,16°	0,26°	0,42°	0,58°

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein kleiner Teil der Krystalle in Aceton gelöst und diese Lösung bezw. 1—2 ccm der Mutterlauge auf ein Uhrglas gegeben. Nachdem das Aceton verdunstet und die Glyceride hinreichend an der Luft getrocknet waren, wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Bei den niedrig schmelzenden Glyceriden, bei denen die Einfüllung in die Schmelzröhrchen Schwierigkeiten bereitete, wurde der Schmelzpunkt von den aus dem Schmelzfluß erstarrten Glyceriden bestimmt.

Die Ergebnisse der ersten fraktionierten Lösung sind in der Tabelle 1 (S. 7) zusammengestellt.

Die Einzelfraktionen Nr. **3**—**20** der ersten fraktionierten Lösung wurden nach Maßgabe der Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge zu den in Tabelle 2 zusammengestellten 5 neuen Fraktionen Nr. **22**—**26** vereinigt. Die Einzelfraktionen Nr. **18**—**20** mit den Schmelzpunkten 45,3—45,7° wurden, da ihre Einheitlichkeit angenommen werden konnte, nicht weiter aufgeteilt.

Die Fraktionen Nr. **1** und **2** der Tabelle 1 wurden wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes zum flüssigen Anteil des Lorbeeröles gegeben.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1907, **14**, 97 und 1909, **17**, 363.

Tabelle 1. Fraktionierte Lösung von 193 g vom Schmp. 35°.

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Ausbeute		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	°	Stdn.	g	g	°	°
	Aceton						
1	100	17	16	135,4	57,8	40,3	17,0—22,0
2	100	13	15	106,9	28,5	40,5	17,0—24,0
3	100	10	14	91,1	15,8	41,5	17,0—28,0
4	100	10	20	87,1	3,9	42,2	22,0—29,0
5	100	14	12	80,9	6,2	42,6	25,0—31,0
6	100	16	2	75,7	4,1	43,1	25,0—32,5
7	100	22	5	73,0	2,6	43,5	34,0
8	100	25	3	63,2	9,9	44,2	36,0—39,0
9	100	22	3	57,9	5,3	44,7	36,0—39,6
10	100	22	2	54,2	3,7	45,1	39,9
11	100	21	3	49,9	4,3	45,2	42,6
12	100	22	5	48,2	1,7	45,3	43,5
13	100	22	2	46,4	1,8	45,6	44,2
14	100	20	2	44,5	1,9	45,5	44,7
15	100	20	4	41,4	3,0	45,8	45,0
16	200	18	20	39,0[1])	2,4	45,8	45,1
	Äther						
17	100	16	5	29,4	9,6	—	44,8—45,2
18	100	15	15	—	9,3	—	45,3—45,5
19	100	9	4	—	8,0	—	45,5—45,7
20	100	8	5	—	7,8	—	45,5—45,7
21	100	8	—	—	0,5[2])	—	—

Tabelle 2.

Neue Fraktion Nr.	Bestehend aus den Einzelfraktionen der Tabelle 1	Schmelzpunkte der Einzelfraktionen °	Gewicht der neuen Fraktionen g
22	Nr. 3 und 4	17,0—29,0	19,7
23	„ 5—7	25,0—34,0	13,0
24	„ 8—10	36,0—39,9	18,9
25	„ 11 und 12	42,6—43,5	6,0
26	„ 13—17	44,2—45,2	18,8

Zweite fraktionierte Lösung.

Die Fraktionen Nr. **22** und **26** wurden nunmehr einer zweiten fraktionierten Lösung unterzogen. Es wurde auch hier Aceton bezw. Äther als Lösungsmittel verwendet.

Die Ergebnisse waren folgende:

[1]) Da die Anwesenheit eines grünen Körpers die Schmelzpunktsbestimmungen sehr erschwerte, wurden die Krystalle von Nr. 16 in wenig Benzol gelöst. Beim Abkühlen schied sich der gefärbte Körper zuerst ab; er wurde abfiltriert und dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt, sodaß der färbende Körper soweit wie möglich entfernt war.

[2]) Nach der 20. Krystallisation verblieben nur noch geringe Mengen der färbenden Körper, aus denen keine nennenswerten Mengen Glyceride mehr gewonnen werden konnten.

Tabelle 3.
Fraktionierte Lösung von Nr. **22**.
(19,7 g vom Schmp. 17,0—29,0°).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Aceton)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
1	20	8—10	18	—	—[1])
2	20	3—7	24	—	—[1])
3	40	3—5	7	37,5	34,0—35,5
4	40	3—5	19	—	42,0
5	50	6—8	20	—	42,6

Tabelle 4.
Fraktionierte Lösung von Nr. **23**.
(13,0 g vom Schmp. 25,0—34,0°).

1	9	8—10	18	—	—[1])
2	9	3—7	24	—	—[1])
3	15	3—5	7	—	15,0—31,5
4	20	3—5	20	—	30,0—35,0
5	30	6—8	19	44,3—44,5	41,0—41,2
6	30	8—10	4	—	41,4
7	30	5—8	15	—	41,8
	Äther				
8	30	7—8	12	43,5	42,3
9	25	6—7	19	—	44,0—44,2

Tabelle 5.
Fraktionierte Lösung von Nr. **24**.
(18,9 g vom Schmp. 36,0—39,9°).

1	45	8—10	18	—	—[1])
2	45	3—7	24	—	—[1])
3	30	3—5	18	—	—[1])
4	50	3—5	24	—	30,0—37,0
5	70	6—8	19	44,3	40,5—40,7
6	70	8—10	5	—	41,0—42,0
7	70	5—8	20	—	41,8—42,0
8	70	7—8	20	44,4	42,1—42,3
	Äther				
9	50	6—7	$3^1/_2$	—	43,7
10	50	6—7	7	—	44,4—44,5
11	50	8	$2^1/_2$	—	44,7—44,8

Tabelle 6.
Fraktionierte Lösung von Nr. **25**.
(6,0 g vom Schmp. 42,6—43,5°).

1	30	6—7	3	—	—[1])
	Äther				
2	15	5—7	5	—	41,8—42,2
3	15	6—7	4	44,1	43,7
4	15	5—8	9	—	44,5—44,6

Tabelle 7.
Fraktionierte Lösung von Nr. **26**.
(18,8 g vom Schmp. 44,2 - 45,2°).

1	50	6—7	3	—	—[1])
	Äther				
2	50	6—7	$8^1/_2$	—	42,7—43,0
3	„	5—7	5	44,7	44,1—44,3
4	„	6—7	4	—	44,5—44,6
5	„	6—7	$4^1/_2$	—	44,6
6	„	5—8	9	—	44,6—44,7
7	„	2—3	3	45,0	44,7
8	„	1—4	6	—	45,6—45,7
9	„	1—4	8	—	45,9
10	„	3	4	—	46,0

Die flüssigen Mutterlaugenfraktionen waren in allen Fällen stark grün gefärbt, während die festen Glyceride nur eine blaßgrüne Färbung zeigten.

Da eine vollständige Entfernung des gefärbten Körpers durch die Behandlung mit Benzol bei der ersten fraktionierten Lösung (S. 7, Fußnote 1) nicht möglich gewesen war, wurde eine Entfärbung mit Tierkohle versucht. Zu diesen Versuchen wurde ein Teil des flüssigen Anteiles des Lorbeeröles verwendet. 10 g davon wurden in 50 ccm Aceton in der Kälte gelöst und mit stark getrockneter Tierkohle unter öfterem Umrühren einige Stunden in der Kälte stehen gelassen; dann wurde durch ein Faltenfilter filtriert. Die Hauptfärbung der Lösung war verschwunden, jedoch blieb eine Restfärbung bestehen, deren Farbenton

[1]) Die Glyceride der Mutterlauge waren nach dem Verdunsten des Lösungsmittels flüssig und nur mit wenigen festen Teilchen durchsetzt.

demjenigen des festen Fettes entsprach. Eine weitere Behandlung des Öles mit Tierkohle in der Wärme sowie mit Fullererde in der Kälte und dann in der Wärme blieb gleichfalls erfolglos.

Die Einzelfraktionen der zweiten fraktionierten Lösung wurden wiederum nach Maßgabe der Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlaugen vereinigt, wobei diejenigen Fraktionen, deren Glyceride flüssig oder halbflüssig waren, zum ursprünglichen flüssigen Anteile des Lorbeeröles gegeben wurden.

Das Lösungsmittel der übrigen Mutterlaugen wurde abdestilliert; die Rückstände wurden bei Zimmertemperatur getrocknet und gewogen.

Die einzelnen Fraktionen wurden nunmehr gereinigt. Zwecks Befreiung von den Zersetzungsprodukten des Acetons und den etwa noch vorhandenen freien Fettsäuren wurden die Fraktionen in Äther gelöst und die Lösung im Scheidetrichter zunächst mit Wasser ausgeschüttelt, sodann mit wässeriger $^1/_4$ N.-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert und nach Entfernung der wässerigen Schicht die Ätherlösung noch 5—6-mal mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Waschwässer wurden zusammengegeben, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach 4-maligem Ausschütteln mit Wasser mit der Hauptmenge zusammengegeben. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und die Fraktionen aus Alkohol in folgender Weise umgefällt:

Die Fraktionen wurden mit heißem Alkohol in ein Becherglas gespült und hierauf wurde noch so viel Alkohol hinzugegeben, daß beim Abkühlen bis auf den Schmelzpunkt der betreffenden Fraktion keine Ausscheidung der Glyceride mehr erfolgte. Hierdurch wurde verhindert, daß die Glyceride sich in geschmolzenem Zustande als ölige Tropfen abschieden. Die alkoholischen Lösungen wurden der Krystallisation überlassen, bis die Ausscheidung der Glyceride bei einer Abkühlung auf 0^0 fast vollständig war. Die abgeschiedenen Krystalle wurden auf einer Witt'schen Platte durch starkes Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit. Der Rest der Mutterlauge wurde durch Verrühren der Krystalle mit Alkohol und darauffolgende Filtration nach zuvoriger $^3/_4$-stündiger Krystallisation bei niederer Temperatur entfernt. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur wurden Gewicht und Schmelzpunkt der Fraktionen bestimmt. Auf diese Weise wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

Tabelle 8.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkte der Einzelfraktionen °	Gewicht der neuen Fraktionen g	Schmelzpunkte der umgefällten Fraktionen °	Gewicht der umgefällten Fraktionen g
27	15,0—31,5	0,5	20,0—26,7	0,3
28	30,0—35,5	0,7	25,0—31,0	0,4
29	30,0—37,0	0,7	32,0—36,5	0,5
30	40,5—40,7	0,7	39,5—40,9	0,6
31	41,0—41,8	0,8	40,5—41,2	0,6
32	41,0—42,3	3,1	41,8—42,2	2,5
33	42,7—43,0	1,4	42,8—43,0	0,9
34	43,7	5,4	43,5	4.4
35	44,0—44,3	2,3	44,3	1,8
36	44,4—44,8	15,8	44,7—44,8	14,8
37	45,6—46,0	25,9	45,4—45,5	24,1

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, sind die Gewichte der gereinigten Fraktionen Nr. **27—31** mit den Schmelzpunkten 20,0—41,2° nur sehr gering, dagegen die der Endfraktionen Nr. **36** und **37** mit den Schmelzpunkten 44,7—45,5° sehr beträchtlich. Fraktionen mit einem höheren Schmelzpunkte als 45,5° wurden nicht erhalten.

Nach den Ergebnissen der fraktionierten Lösungen ist daher im festen Teil des Lorbeeröls wahrscheinlich nur ein festes Glycerid vorhanden, das am reinsten in den Fraktionen Nr. **36** und **37** vorliegt. Die Fraktionen mit den niedrigeren Schmelzpunkten dürften noch mehr oder weniger durch das oder die öligen Glyceride des Lorbeeröles verunreinigt sein.

Untersuchung der Glyceride vom Schmp. 44,8 und 45,5°.

Bestimmung der Verseifungszahl: Sie erfolgte mittels alkoholischer Kalilauge in der Wärme und hatte folgende Ergebnisse:

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl	Mittel
Fraktion Nr. **36**	2,2145 g	0,5818 g	262,7	262,8
	2,1214 g	0,5577 g	262,9	
Fraktion Nr. **37**	1,9899 g	0,5239 g	263,3	263,5
	2,3121 g	0,6240 g	263,7	

Untersuchung der Fettsäuren: Zur Bestimmung der Art der vorhandenen Fettsäuren wurden die vereinigten Seifenlösungen von der Bestimmung der Verseifungszahl der Fraktionen Nr. **36** und **37** nach vollständigem Abdampfen des Alkohols mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die so gewonnenen Fettsäuren nach dem Reinigen einer fraktionierten Fällung mit Bariumacetat nach Heintz unterworfen. Die Fällung wurde in der Weise vorgenommen, daß die erste Fällung etwa $^1/_{10}$, die zweite $^8/_{10}$ und der Rest wiederum $^1/_{10}$ der zur Anwendung gelangenden Fettsäurenmenge ausmachte.

Die Ergebnisse dieser fraktionierten Fällung waren folgende:

Tabelle 9.

Fraktion	Fraktion Nr. **36** (4,1041 g Fettsäuren vom Schmp. 43,2°)		Fraktion Nr. **37** (3,8144 g Fettsäuren vom Schmp. 43,4°)	
	Gewicht der Fettsäuren g	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Gewicht der Fettsäuren g	Schmelzpunkt der Fettsäuren
1	0,3898	42,6°	0,3541	42,9°
2	3,2679	43,3°	3,0584	43,4°
3	0,4154	42,8°	0,3321	43,1°

Die Bestimmung der Säurezahl der einzelnen Fraktionen wurde mit alkoholischer Kalilauge ausgeführt, und hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 10.

Fraktion	Fraktion Nr. 36			Fraktion Nr. 37		
	Angewendete Substanz g	Verbrauch an KOH g	Säurezahl	Angewendete Substanz g	Verbrauch an KOH g	Säurezahl
1	0,3818	0,1066	279,1	0,3511	0,0982	279,6
2	3,0123	0,8434	280,0	2,5869	0,7248	280,2
3	0,4123	0,1152	279,5	0,3201	0,0896	279,8
		Mittel	279,5		Mittel	279,9

Die einzelnen Säurezahlen der Fraktionen Nr. **36** und **37** stimmen demnach sämtlich fast vollständig überein; hieraus ergibt sich zunächst, daß in den beiden Fraktionen dasselbe, und zwar ein einfaches Triglycerid vorlag. Aus der Höhe der Verseifungs- und Säurezahlen sowie den Schmelzpunkten der Glyceride und Fettsäuren geht, wie nachfolgende Übersicht zeigt, hervor, daß es sich bei den Fraktionen Nr. **36** und **37** nur um Trilaurin handeln kann und daß die letztere Fraktion das reinste Trilaurin darstellt.

	Schmelzpunkt		Verseifungszahl	Säurezahl der Fettsäuren
	des Glycerides	der Fettsäuren		
Fraktion Nr. **36**	44,8°	43,2°	262,8	279,5
„ Nr. **37**	45,5°	43,4°	263,5	279,9
Trilaurin . . .	45—46°	43,6°	263,8	280,2

Die übrigen Fraktionen Nr. **27—35** der Tabelle 8 wurden gruppenweise vereinigt und von den vereinigten Fraktionen die Verseifungszahlen mit den folgenden Ergebnissen bestimmt, die ebenfalls zeigen, daß auch die übrigen Fraktionen aus mehr oder weniger reinem Trilaurin bestanden.

Vereinigte Fraktionen	Nr. **27—29**	Nr. **30—32**	Nr. **33—34**	Nr. **35**
Verseifungszahlen . .	262,4	262,6 262,8	263,9 263,4	263,3
		Mittel 262,7	263,7	

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In dem festen Teile des Lorbeeröls konnte nur Trilaurin vom Schmelzpunkt 45,5° (korrig. 45,6°) festgestellt werden, das ungefähr 30% des Lorbeeröls ausmacht.

2. Ein schwerer lösliches Glycerid, insbesondere Myristin, konnte in dem untersuchten Lorbeeröle nicht nachgewiesen werden.

III. Glyceride der Muskatbutter.

Die Muskatbutter besteht nach den Angaben der Literatur aus den Glyceriden der Myristin- und Ölsäure und 10% eines ätherischen Öles. Nach Hefter[1]) und Glikin[2]) sollen in der Muskatbutter etwa 45% eines festen Fettes, hauptsächlich

[1]) G. Hefter, Technologie der Fette und Öle. Berlin 1908, **2**, 627.

[2]) Glikin, Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten. **2**, 265.

Trimyristin, vorhanden sein und der Rest soll aus flüssigem Fett, hauptsächlich Triolein, und ferner bis zu etwa 20 % aus freien Fettsäuren sowie 4—10 % eines unverseifbaren ätherischen Öles bestehen. D. Holde[1]) gibt nach Power und Salway als Bestandteile 73 % Myristin, 3 % Olein, 0,5 % Linolein, 8,5 % Unverseifbares, 2 % harzige Substanzen, 12 % ätherische Öle sowie Spuren von Ameisen-, Essig- und Cerotinsäure an. F. Krafft[2]) hat durch Destillation des durch heißen Alkohol isolierten festen Fettes der Muskatbutter im Vakuum des Kathodenlichtes Trimyristin dargestellt.

Eigene Untersuchungen.

Zu den Untersuchungen wurde die rohe Muskatbutter des Handels von rostfarbigem Aussehen und Talgkonsistenz benutzt.

Die Kennzahlen des Fettes waren:

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
47,5—48,5°	158,0	30,9

600 g dieser Muskatbutter wurden in heißem Alkohol gelöst und die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle mittels Witt'scher Platte abgesaugt. Um das feste Fett von dem flüssigen Anteile möglichst zu trennen, wurde ersteres noch dreimal auf dieselbe Weise umkrystallisiert und die Mutterlaugen zu dem flüssigen Anteil der ersten Krystallisation gegeben. Der Farbstoff blieb hierbei zum größten Teil im flüssigen Anteile, der bei längerem Stehen zu einer weichen Masse erstarrte.

Es wurden auf diese Weise erhalten:

Feste Anteile	129,1 g	vom Schmelzpunkt	53,4°
Weiche „	448,3 g	„ „	43,9°

Die festen und weichen Anteile wurden nunmehr zwecks Trennung der Glyceride einer wiederholten fraktionierten Lösung unterworfen.

Erste fraktionierte Lösung.

Die festen und die weichen Anteile wurden in Aceton gelöst und unter öfterem Umrühren der Krystallisation überlassen. Sobald sich nach einigen Stunden ein Krystallbrei gebildet hatte, wurde er auf einer Witt'schen Platte mit Papierfilter abfiltriert und durch Aufpressen eines Uhrglases von der Mutterlauge möglichst befreit. Die Krystalle wurden dann wieder in Aceton gelöst und abermals krystallisiert. In dieser Weise wurde mit den abgeschiedenen Krystallen weiter verfahren, bis keine Krystallisation mehr erfolgte. Wurde die Löslichkeit in Aceton zu gering, so wurde Äther als Lösungsmittel angewendet. Von den Glyceriden der Mutterlaugen wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Die Glyceride wurden zu diesem Zweck aus dem jeweiligen Lösungsmittel Aceton bezw. Äther auskrystallisieren gelassen.

Die Ergebnisse der ersten fraktionierten Lösung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt:

---

[1]) D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1924, 600.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, **36**, 4339.

Tabelle 1. Fraktionierte Lösung der festen Anteile (129,1 g vom Schmp. 53,4°).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Ausbeute		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	°	Stdn.	g	g	°	°
	Aceton						
1	260	17	4	118,4	13,5	53,4	54,8—55,3
2	260	22	4	110,3	8,1	53,6	56,8—57,7
3	260	22	2	104,9	5,3	53,8	54,5—55,2
4	300	21	2	103,8	1,1	53,9	54,6—55,0
5	300	20	4	102,1	1,7	54,1	54,8—55,8
	Äther						
6	200	20	4	80,6	21,5	54,6	50,8—51,3
7	200	19	2	59,1	21,4	—	53,2
8	200	18	2	46,4	12,7	—	54,8
9	200	19	2	38,6	7,8	55,1	54,9
10	200	19	2	28,4	10,1	—	54,8
11	200	19	2	18,7	9,8	55,6	54,8
12	200	19	4	11,8	6,9	—	55,4—55,7
13	200	19	4	—	8,7	—	56,0—56,3
14	100	16	5	—	1,1	—	56,3—56,4

Tabelle 2. Fraktionierte Lösung der weichen Anteile.
(448,3 g vom Schmp. 43,9°).

	Aceton						
1	225	19	4	250,0	185,0	47,5	35,9
2	180	18	6	143,8	106,2	50,5	36,2
3	150	18	5	107,9	35,9	53,8	43,7
4	150	19	3	98,0	9,8	53,9	46,0
5	125	19	4	89,0	9,1	55,0	47,8
6	125	25	2	67,1	21,8	55,7	51,6
7	125	24	5	59,2	7,9	55,9	54,6
8	125	25	2	47,1	12,1	58,9	54,7
9	125	22	3	41,1	6,0	61,1	54,9
10	125	22	2	33,8	7,3	62,6	54,9
11	125	22	3	25,7	8,1	66,4	54,9
12	125	22	5	22,1	3,6	67,9	55,4
13	125	22	2	18,9	3,1	68,3	56,0—63,4
14	100	20	2	18,1	1,8	68,4	63,1—63,7
15	100	20	4	16,3	0,8[1])	68,7	66,5 [1])
16	150	18	2	14,8	1,5	69,0	66,9—67,2
	Äther						
17	100	15	3	—	8,2	—	68,2—68,4
18	100	15	2	0,4	5,8	67,8	68,5—68,6
19	100	15	3	—	0,4	—	67,8

[1]) Die Substanz bestand, wie unten (S. 24) gezeigt werden wird, von der 15. Krystallisation an aus reiner Stearinsäure. Die Löslichkeit der Stearinsäure in Aceton beträgt bei 15° C 0,8 g in 100 ccm. In 100 ccm einer bei 15° gesättigten Lösung von Trimyristin in Aceton (enthaltend 0,0420 g Trimyristin) wurden 0,78 g Stearinsäure gelöst. Eine Beeinträchtigung der Löslichkeit der Stearinsäure durch Trimyristin war somit nicht erfolgt. Eine Erklärung für das Vorliegen der Stearinsäure in den letzten Fraktionen ist damit nicht gegeben.

Die Einzelfraktionen der ersten fraktionierten Lösung der festen und der weichen Anteile wurden nach Maßgabe der Schmelzpunkte ihrer aus den Mutterlaugen erstarrten Glyceride zu den in Tabelle 3 zusammengestellten neuen Fraktionen Nr. **1—6** vereinigt.

Tabelle 3.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkte der Einzelfraktionen	Gewicht der neuen Fraktionen
1	35,9—36,2°	291,2 g
2	43,7—47,8°	54,8 „
3	51,6—54,9°	176,6 „
4	55,4—56,4°	20,3 „
5	56,0—63,7°	3,9 „
6	66,5—68,6°	17,7 „

Zweite fraktionierte Lösung.

Die neu zusammengestellten Fraktionen der ersten fraktionierten Lösung (Tabelle 3) wurden in der gleichen Weise wie vorher einer fraktionierten Lösung unterzogen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 4—9 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Fraktionierte Lösung von Nr. **1**
(291,2 g vom Schmp. 35,9—36,2°).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
	Aceton				
1	500	8—10	18	—	29,0—30,0
2	450	3—7	15	—	39,0—40,0
3	300	3—5	8	—	45,0—46,0
4	150	3—5	17	—	50,0—52,0
5	100	6—8	21	55,0	55,1
6	„	8—10	5	—	55,3
7	„	5—8	20	—	55,2
8	„	7—8	10	55,2	55,5
	Äther				
9	100	6—7	2 1/2	—	54,3[1])
10	„	„	2 1/2	—	58,3—58,5
11	„	„	2 1/2	—	63,3—63,5

Tabelle 5.

Fraktionierte Lösung von Nr. **2**
(54 g vom Schmp. 43,7—47,8°).

Nr der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
	Aceton				
1	85	8—10	12	—	30,0—31,5
2	85	3—7	16	—	38,5—39,5
3	100	3—5	7	—	48,0—49,0
4	„	3—5	18	—	52,5
5	„	6—8	12	55,5—55,8	55,4
6	„	8—10	5	—	56,1—56,3
7	„	5—8	15	—	56,4
8	„	7—8	35	—	57,3[1])
9	„	8—10	10	—	55,2[1])

[1]) Vergl. Anmerkung 1 zu Tabelle 1 auf S. 7. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden durch anwesenden Farbstoff erschwert.

Tabelle 6.
Fraktionierte Lösung von Nr. **3**
(176,6 g vom Schmp. 55° im Mittel).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
	Aceton				
1	350	14—17	24	—	50,2—50,4
2	„	12—14	19	—	52,7
3	„	15—16	4	53,9	53,5—53,6
4	„	12—15	15 1/2	—	54,4
5	„	18	3	—	48,0[1])[2])
	Äther				
6	250	4—6	17 1/2	—	48,5[1])[2])
7	„	7	2 1/2	—	49,8[1])[2])
8	„	5—7	2	54,1	51,2[1])[2])
9	„	6—7	2	—	52,3[1])
10	„	7—8	2	—	53,7[1])
11	„	7—8	4	—	54,5
12	„	6—7	2 1/2	55,4	55,3
13	„	7—8	2	—	55,7

Tabelle 7.
Fraktionierte Lösung von Nr. **4**
(20,3 g vom Schmp. 55,4—56,4°).

	Aceton				
1	100	14—17	27	—	54,6
2	„	12—14	20	—	54,9
3	„	15—16	3 1/2	55,5	49,5[1])[2])
4	„	12—15	16	—	50,1[1])[2])
5	„	18	4	—	53,2[1])[2])
	Äther				
6	80	4—6	24	—	53,7
7	80	7	2 1/2	—	54,3
8	120	5—7	3	56,5	54,8
9	„	6—7	2 1/2	—	54,9
10	„	7—10	3	—	56,3
11	„	8—10	4	—	56,4
12	„	7—10	2	56,8	56,6
13	„	„	2	—	56,7
14	„	„	4	—	56,9

[1]) Vergl. Anmerkung [1]) zu Tabelle 1 auf S. 7.
[2]) Der Schmelzpunkt wurde an den Glyceriden bestimmt, die langsam aus Benzol oder aus Äther auskrystallisiert waren.

Tabelle 8.
Fraktionierte Lösung von Nr. **5**
(3,9 g vom Schmp. 56,0—63,7°).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
	Aceton				
1	30	14—17	27	—	55,4
2	„	12—14	21	—	64,5
3	„	12—14	5	68,3	67,2—67,3
	Äther				
4	30	12—15	3	—	68,2
5	30	9	4 1/2	—	68,3

Tabelle 9.
Fraktionierte Lösung von Nr. **6**
(17,7 g vom Schmp. 66,5—68,6°).

	Aceton				
1	75	14—17	17	—	65,4
2	„	12—14	19	68,3	67,4
3	„	15—16	4	—	68,4
4	„	12—15	16	—	68,5
	Äther				
5	75	9	4	—	68,7
6	„	4—6	4	68,6	68,0[1])
7	„	7	3	—	68,7
8	100	5—7	3	—	68,7
9	„	6—7	3	—	68,7
10	„	7—8	2 1/2	68,7	68,7
11	„	8—9	6	—	68,7

[1]) Vergl. Anmerkung 1 zu Tabelle 1 auf Seite 7 und Anmerkung 2 zu vorstehender Tabelle **6**.

Alle Fraktionen waren mehr oder weniger stark braun gefärbt, wodurch die Bestimmung der Schmelzpunkte besonders bei den Krystallen sehr erschwert wurde. Die Schmelzpunkte der Fraktionen Tabelle 4, Nr. 9, Tabelle 5, Nr. 9, und Tabelle 6, Nr. 5—8, fallen als besonders abweichend ins Auge. Sie wurden deshalb in der folgenden Zusammenstellung unter sich zu 3 Fraktionen zusammengegeben; im übrigen wurden die Krystallisationen der Glyceride der Mutterlaugen nach Maßgabe der Schmelzpunkte zu den neuen Fraktionen Nr. **7—26** zusammengegeben.

Zur Aufklärung der obigen Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunkten wurden die Krystallisationen Tabelle 6 Nr. 5—8 in Äther gelöst und mit wässeriger ¼ N.-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator entsäuert. Nach 6-maligem Waschen mit Wasser wurden die Glyceride nach dem Abdestillieren des Äthers aus Alkohol in bekannter Weise (S. 9) umgefällt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mittels Witt'scher Platte abfiltriert und noch zweimal auf dieselbe Weise behandelt (Fraktion a). Die Mutterlaugen wurden zusammengegeben und daraus die Glyceride durch Zugabe von wenig Wasser abgeschieden und abfiltriert (Fraktion b). Diese beiden Nebenfraktionen wurden getrocknet und die Schmelzpunkte bestimmt; diese betrugen bei Fraktion a 48,2° und bei Fraktion b 54,7°. Die Fraktion b, die durch Farbstoff stark verunreinigt war, wurde wegen ihrer geringen Menge (0,3 g) nicht weiter verarbeitet; ihr Schmelzpunkt hatte sich durch die Umfällung mit Alkohol nicht merklich verändert.

Die Vermutung, daß die obigen Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunkten darauf zurückzuführen sein konnten, daß die Glyceride bei der fraktionierten Lösung sich im metastabilen Zustande befanden, mußte, wie die nachfolgenden Versuche zeigten, fallen gelassen werden, denn bei den umgefällten Glyceriden wurden folgende Schmelzpunkte für die Fraktion a gefunden:

Glyceride,	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Umwandlungspunkt	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
umgefällt mit Alkohol . . .	48,2°	32,0°	47,2°
aus Benzol krystallisiert . .	48,3°	33,0°	47,3°
„ Äther „ . .	48,4°	33,0°	47,2°

Tabelle 10.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkte der Einzelfraktionen °C	Gewicht der neuen Fraktionen g	Fraktion Nr.	Schmelzpunkte der Einzelfraktionen °C	Gewicht der neuen Fraktionen g
7	29,0—32,0	206,7	**17**	55,0—55,9	27,4
8	35,0—40,0	43,7	**18**	55,0—55,9 [1])	1,5
9	45,0—46,0	19,9	**19**	56,0—56,9	19,3
10	48,0—49,9	13,1	**20**	57,0—57,9	2,5
11	48,0—49,9 [1])	13,2	**21**	58,0—58,9	3,9
12	50,0—51,9	29,2	**22**	63,0—63,9	1,2
13	52,0—52,9	43,9	**23**	64,0—64,9	0,7
14	53,0—53,9	57,3	**24**	65,0—65,9	0,8
15	54,0—54,9	26,4	**25**	67,0—67,9	1,2
16	54,0—54,9 [1])	8,3	**26**	68,0—68,9	26,0

Die Fraktionen Nr. **7** und **8** wurden als weiche Muskatbutteranteile nicht weiter untersucht.

In der Fraktion Nr. **26** wurde ein reines Glycerid vermutet und daher vorerst von weiterer Verarbeitung abgesehen. Die Fraktionen Nr. **22—25** wurden ebenfalls nicht weiter behandelt, weil ihre Mengen zu gering waren.

[1]) Fraktionen mit abweichenden Schmelzpunkten; vergl. oben.

Dritte fraktionierte Lösung.

Die Fraktionen Nr. **9**—**21** wurden einer dritten fraktionierten Lösung unterworfen, wobei als Lösungmittel ausschließlich Äther diente. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 11.
Fraktionierte Lösung von Nr. **9**.
(19,9 g vom Schmp. 45,0—46,0°).

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
1	40	6—7	3	—	30,0—31,0
2	„	6—8	2	—	31,1—31,5
3	„	5—7	3	36,0—39,0	31,6—31,8
4	„	6—7	2	—	31,6—31,8
5	„	7	$2^1/_2$	—	32,0—33,5
6	„	6	3	—	34,1—35,8
7	„	7—8	2	44,0—44,5	36,0—39,0
8	„	6—7	$2^1/_2$	—	40,0—41,7
9	„	6—7	3	—	41,9—43,0
10	„	7	4	—	44,2—45,1
11	„	7	2	—	46,0—46,9
12	35	7	2	48,0—48,2	47,2
13	„	6—7	3	—	48,4
14	„	5—6	2	—	49,1
15	„	6	2	—	50,2
16	„	5—7	$2^1/_2$	—	48,2
17	„	4	$3^1/_2$	47,3	47,3
18	„	5—6	3	—	47,2—47,6
19	„	4—7	3	—	47,1—47,3
20	„	7	3	—	47,2

Tabelle 12.
Fraktionierte Lösung von Nr. **10**.
(13,1 g vom Schmp. 48,0—49,9°).

1	60	8	3	—	48,5
2	„	8—9	2	48,2—48,8	47,3
3	„	7—8	$2^1/_2$	—	44,8—45,2
4	„	8—9	$2^1/_2$	—	46,7
5	„	7—8	2	—	48,2—48,3
6	„	8	3	49,8—50,9	48,5
7	60	9	2	—	49,2
8	„	7	2	—	49,4
9	„	5—7	$2^1/_2$	—	49,5
10	45	6—7	3	—	49,4—49,7
11	45	5—7	$3^1/_2$	50,7—51,4	50,1
12	„	6	4	—	51,3
13	„	5—6	3	—	51,4—51,6
14	„	5	2	—	51,5
15	„	4—6	$2^1/_2$	51,6—51,7	51,6
16	„	5	3	—	51,7
17	„	5—6	2	—	51,6
18	„	5	3	—	51,5—51,7

Tabelle 13.
Fraktionierte Lösung von Nr. **11**.
(13,2 g vom Schmp. 48,0—49,9°).

1	60	10	3	—	49,2—49,5
2	„	9	2	—	49,7
3	„	9—10	3	46,0—49,2	44,6
4	„	8—10	$2^1/_2$	—	46,4—46,8
5	„	8—9	3	—	49,7
6	„	7—8	2	—	51,4
7	„	8—9	3	51,6—51,7	51,5
8	„	9—10	3	—	51,4
9	„	8—9	3	—	51,5
10	40	7—8	2	51,6—51,7	51,4
11	„	6	$2^1/_2$	—	51,6
12	„	4—6	2	—	51,6
13	„	4—5	$2^1/_2$	51,7	51,4—51,7
14	„	5	2	—	51,6
15	„	4	2	—	51,7

Tabelle 14.
Fraktionierte Lösung von Nr. **12**.
(29,2 g vom Schmp. 50,0—51,9°).

1	70	10	2	—	47,7
2	„	9	2	48,4—49,3	47,6—47,8
3	„	8—9	3	—	47,9
4	„	8—9	$2^1/_2$	—	47,8—48,3
5	„	7—8	$2^1/_2$	—	48,3

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
6	70	7—9	3	—	47,0
7	60	8—9	3	49,5—51,0	47,3—47,6
8	„	9—10	2	—	47,6
9	„	7—8	2	—	49,3
10	„	6—7	$2^1/_2$	51,0—51,2	49,6
11	„	6—7	$2^1/_2$	—	50,4—50,6
12	45	4—7	3	51,5—52,2	51,4
13	„	5—6	2	—	51,8—52,0
14	„	6	2	—	52,1
15	30	4	2	52,4	52,5
16	„	4—7	2	—	52,4—52,6
17	„	4—5	2	—	52,2
18	„	4—6	2	52,4	52,4
19	„	6—7	$2^1/_2$	—	52,3
20	„	4—5	2	52,3	52,4
21	„	5—6	2	—	52,3
22	„	6	2	—	52,4

Tabelle 15.

Fraktionierte Lösung von Nr. **13**.

(43,9 g vom Schmp. 52,0—52,9°).

1	100	11	3	—	47,3
2	„	9—10	2	50,2—50,3	47,4—47,8
3	„	10	2	—	49,2
4	„	8—9	3	—	49,5—49,7
5	„	9—10	3	50,5—51,3	49,4
6	„	8	2	—	51,1
7	„	8—9	3	—	51,3—51,7
8	„	7—9	$2^1/_2$	—	52,8
9	„	7—8	2	52,1—53,2	51,6
10	„	8—9	$2^1/_2$	—	50,9
11	70	6—7	3	—	50,2
12	„	7	$2^1/_2$	—	51,4
13	70	6—7	3	—	51,6
14	„	4—7	4	52,8—53,5	51,9—52,3
15	„	5	2	—	52,1—52,4
16	50	6	2	—	52,4
17	„	5—7	$2^1/_2$	—	53,6
18	40	4—7	3	—	53,6—53,8
19	„	4—7	3	54,4	53,4
20	40	4—5	$2^1/_2$	—	53,3
21	„	5	2	—	54,2
22	„	5	2	54,8	54,4
23	„	6	2	—	54,9

Tabelle 16.

Fraktionierte Lösung von Nr. **14**.

(57,3 g vom Schmp. 53,0—53,9).

1	100	8—10	3	—	55,3
2	„	8—9	3	—	53,0
3	„	9	2	—	53,2—53,5
4	„	9	2	—	53,0
5	„	9	2	53,2	52,8
6	„	8—9	$2^1/_2$	—	51,6
7	„	7—8	3	—	49,1
8	„	8—9	4	—	51,2—51,4
9	„	9	2	53,2—53,5	52,4
10	„	8	2	—	52,4
11	„	6—8	4	—	52,5
12	90	7—8	4	—	53,2
13	„	7—8	4	54,1—54,4	53,3—53,5
14	„	7—8	$3^1/_2$	—	52,6—53,4
15	„	6—7	$4^1/_2$	—	53,6
16	„	6—7	3	—	54,1
17	„	7	2	54,9	54,2
18	„	7—8	3	—	54,5—54,8
19	„	8—9	$2^1/_2$	—	54,9
20	60	9—10	2	55,8—56,3	55,5
21	„	8—9	3	—	55,7
22	„	9	2	—	56,3
23	„	9—10	$2^1/_2$	56,7	56,5
24	50	8	2	—	56,7
25	„	8	2	—	56,7

Tabelle 17.

Fraktionierte Lösung von Nr. **15**.

(26,4 g vom Schmp. 54,0—54,9°).

1	60	10	2	—	53,4
2	„	8—9	$2^1/_2$	—	52,8—53,1
3	„	9—10	3	53,8—54,2	51,2
4	„	8—9	3	—	50,7—50,9

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
5	60	7—8	$3^1/_2$	—	51,8
6	„	8—9	3	55,0—55,4	52,7
7	„	9	2	—	53,4
8	„	8	2	—	53,4
9	„	6—7	$2^1/_2$	—	53,0—53,3
10	„	6—7	$2^1/_2$	—	53,9
11	„	8	2	56,2	53,7
12	„	7—8	$2^1/_2$	—	53,7
13	„	7—8	3	56,8	54,4
14	„	8—9	$3^1/_2$	—	55,2
15	„	9—10	3	—	55,7
16	„	9	2	56,7	56,3
17	„	8	2	—	56,3
18	„	8—9	2	—	56,8
19	„	9	2	—	56,9

Tabelle 18.

Fraktionierte Lösung von Nr. **16**.
(8,3 g vom Schmp. 54,0—54,9°).

1	40	9—10	4	—	53,4—53,8
2	„	8—10	3	—	53,9
3	„	9	2	56,9	54,3
4	„	9	2	—	54,4
5	30	7—8	3	—	54,3
6	„	8	2	58,4—58,8	54,5
7	„	6—7	$3^1/_2$	—	58,6
8	„	4—7	3	—	58,8
9	„	6	2	—	58,7—58,9
10	„	5	2	58,8	58,8
11	„	5—6	$2^1/_2$	—	58,9
12	„	5	2	—	58,9

Tabelle 19.

Fraktionierte Lösung von Nr. **17**.
(27,4 g vom Schmp. 55,0—55,9°).

1	60	8—10	3	—	53,9
2	„	10	2	54,2	53,8—54,0
3	„	9	3	—	53,7
4	„	8—9	$2^1/_2$	—	52,5
5	„	7	2	—	52,0—52,3
6	60	7—8	$3^1/_2$	54,4—54,8	49,6
7	„	8—9	4	—	51,2
8	„	7—9	$4^1/_2$	—	53,2
9	„	7—8	2	—	54,7
10	„	8—9	3	—	54,9
11	„	9—10	4	54,9—55,5	54,5
12	„	8	3	—	54,5
13	„	6—7	2	—	54,8
14	„	6—7	2	—	54,7
15	50	8	$2^1/_2$	56,4—56,8	54,8
16	50	6—7	$2^1/_2$	—	54,9
17	40	8—9	2	—	55,5
18	„	9—10	3	56,8	56,4
19	„	10	2	—	56,6
20	„	9—10	3	—	56,7
21	„	8—11	$3^1/_2$	57,0	57,0
22	„	9—10	3	—	56,9
23	„	11	2	—	56,9
24	„	10	2	—	56,9

Tabelle 20.

Fraktionierte Lösung von Nr. **18**.
(1,5 g vom Schmp. 55,0—55,9°).

1	30	4—5	$2^1/_2$	—	54,7—54,9
2	„	5	2	56,5	55,0
3	„	3—4	$2^1/_2$	—	55,7
4	„	4	2	—	56,8
5	„	4	2	—	56,9

Tabelle 21.

Fraktionierte Lösung von Nr. **19**.
(19,3 g vom Schmp. 56,0—56,9°).

1	70	8—10	3	—	54,5
2	„	9	2	55,4—55,8	54,3—54,5
3	„	1—10	4	—	54,4
4	50	9	3	—	50,4
5	„	9—10	2	—	50,1—50,3
6	„	8—9	5	55,9—56,4	53,8
7	„	9	$2^1/_2$	—	53,6—53,8

Nr. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Glyceride der	
		Temperatur	Dauer	Krystalle	Mutterlauge
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C
8	50	8	2	—	54,5—54,8
9	„	7—8	3	56,6—56,9	54,7
10	„	8—9	4	—	55,2
11	„	7—8	3	—	55,1
12	„	7—8	$3^1/_2$	—	55,0
13	„	8	2	—	54,9
14	„	6—7	$2^1/_2$	56,8—57,0	55,1—55,5
15	„	6—7	3	—	55,0
16	„	8	2	—	55,0
17	„	7—8	$2^1/_2$	57,2	55,4
18	„	7—8	$2^1/_2$	—	55,7
19	„	7—8	$2^1/_2$	—	56,7
20	„	9—10	2	57,2	57,0—57,2
21	„	8—10	2	—	57,2
22	40	11—12	3	—	57,3
23	„	9—11	2	—	57,0
24	„	11	2	57,2	57,2
25	„	11	2	—	57,2
26	„	10—12	$2^1/_2$	—	57,2

Tabelle Nr. 22.

Fraktionierte Lösung von Nr. **20**.
(2,5 g vom Schmp. 57,0—57,9°).

1	35	5—6	2	57,8	55,5—56,0
2	„	6	2	—	56,4—56,8
3	35	4—6	$2^1/_2$	—	57,2
4	„	4	2	58,3	57,4
5	„	3—6	$2^1/_2$	—	57,2
6	„	4	2	—	57,9
7	„	4	2	58,8	58,4
8	„	3—4	3	—	58,9
9	„	4	2	—	58,8

Tabelle 23.

Fraktionierte Lösung von Nr. **21**.
(3,9 g vom Schmp. 58,0—58,9°).

1	40	4—6	3	—	56,6
2	„	6	2	—	56,7
3	„	3—7	$2^1/_2$	62,2	58,2
4	„	4	2	—	57,9
5	„	4—6	3	—	58,9
6	„	5	3	63,4	62,0
7	„	5	3	—	63,4
8	„	4	2	63,4	63,4
9	„	4	2	—	63,4
10	„	3—4	$2^1/_2$	—	63,4
11	„	4	2	—	63,5

Das Auftreten von Abweichungen in den Schmelzpunkten innerhalb der einzelnen Fraktionen nahm auch bei dieser dritten fraktionierten Lösung stark zu, sodaß die abweichenden Fraktionen bei der Zusammengabe der einzelnen Fraktionen nicht berücksichtigt werden konnten. Da, wie oben (S. 16) gezeigt wurde, die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten nicht in dem Vorhandensein metastabiler Modifikationen der Glyceride begründet war, lag die Vermutung nahe, daß sie auf die Anwesenheit mehr oder minder großer Mengen des Farbstoffes oder der flüssigen Anteile der Muskatbutter zurückzuführen waren.

Die Einzelfraktionen der dritten fraktionierten Lösung wurden wiederum nach Maßgabe der Schmelzpunkte ihrer Mutterlaugenglyceride zu neuen Fraktionen vereinigt und diese gewogen.

Sodann wurden die neuen Fraktionen in der oben (S. 9) geschilderten Weise gereinigt und entsäuert und aus Alkohol umgefällt. Bei den Fraktionen Nr. **49—56** wurde von einer Entsäuerung abgesehen, da sie entsprechend früheren Beobachtungen als säurefrei angenommen wurden. Wie weiter unten (S. 24) gezeigt werden wird, war diese Annahme aber nicht zutreffend. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur wurden Gewicht und Schmelzpunkt der Fraktionen bestimmt. Die Ergebnisse sind

in der nachfolgenden Tabelle 24 zusammengestellt und im Anschlusse daran auch Angaben über die Anwesenheit von Farbstoff in den einzelnen Fraktionen gemacht.

Tabelle 24.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen ° C	Gewicht der neuen Fraktionen g	Schmelzpunkte der umgefällten Fraktionen ° C	Gewicht der umgefällten Fraktionen g	Fraktion Nr.	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen ° C	Gewicht der neuen Fraktionen g	Schmelzpunkte der umgefällten Fraktionen ° C	Gewicht der umgefällten Fraktionen g
27	30,0—40,0	6,0	—	[1])	**42**	54,0—54,5	19,1	53,0—53,5	15,9
28	40,0—44,9	3,0	—		**43**	54,6—54,9	3,6	53,7—53,8	2,1
29	45,0—45,9	1,0	45,4—45,8	0,9	**44**	55,0 - 55,4	2,2	55,3	1,7
30	46,0—46,9	0,7	46,4—46,5	0,6	**45**	55,5 - 55,9	4,2	55,7	3,2
31	47,0—47,9	7,0	47,9—48,0	6,1	**46**	56,0—56,4	8,2	55,9	7,4
32	48,0—48,9	6,8	48,9—49,0	5,4	**47**	56,5—57,0	12,2	56,1	10,4
33	49,0—49,9	13,4	48,8—48,9	12,6	**48**	57,1—57,5	8,0	57,4	7,1
34	50,0—50,4	1,6	50,3	1,2	**49**	57,6—58,0	3,1	57,9	2,1[2])
35	50,5—50,9	1,1	50,4—50,5	0,9	**50**	58,1—58,5	0,7	58,4	0,6
36	51,0—51,5	7,1	51,3	6,3	**51**	58,6—59,0	4,4	58,8	3,8
37	51,6—52,0	15,0	51,7—51,8	13,8	**52**	62,0 - 63,9	4,2	64,6	3,7
38	52,1—52,5	7,2	52,4	6,4	**53**	64,0—64,9	0,7	65,8	0,4
39	52,6—52,9	8,6	52,9	7,4	**54**	65,0—65,9	0,8	66,0	0,6
40	53,0—53,4	28,4	53,2	25,0	**55**	67,0—67,9	1,2	68,8	0,9
41	53,4—53,9	23,7	53,1—53,3	21,0	**56**	68,0—68,9	26,0	69,3	13,8[3])

Die Fraktionen Nr. **27** und **28** waren stark braun gefärbt; sie wurden daher nicht weiter verarbeitet. Die Fraktionen Nr. **29—32** und Nr. **37** waren gelb und die Fraktionen Nr. **40** und **41** schwach gelb gefärbt; die übrigen Fraktionen waren farblos.

Untersuchung der Glyceride.

Von den Fraktionen Nr. **29—56** wurden zunächst die Verseifungszahlen bestimmt — wobei die Fraktionen mit nur geringer Ausbeute zusammengegeben wurden — und hierbei nachfolgenden Ergebnisse erhalten. (Siehe Tabelle S. 22 oben.)

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, zeigen die Verseifungszahlen zunächst bis zur Fraktion Nr. **38** ein mehr oder weniger stetiges Ansteigen bis zu 232,6; dann fallen sie wieder bis 219,4, steigen darauf erneut an bis 233,6 in Fraktion Nr. **48** und fallen dann bis 197,4. Da die Verseifungszahlen bei den Fraktionen Nr. **42—48** nahezu übereinstimmend bei 233,0—233,6° liegen und sie sowohl unterhalb als auch oberhalb dieser Fraktionen niedriger sind, so ist daraus der Schluß zu ziehen, daß die Fraktionen Nr. **42—48** ein einheitliches Glycerid enthalten. Es wurden daher

[1]) Die Fraktionen wurden zum flüssigen Anteil gegeben.

[2]) Die Fraktionen **49—56** wurden nicht entsäuert, da sie als säurefrei angesehen wurden.

[3]) Über die Ursache der starken Abnahme dieser Fraktion durch das Umfällen vergleiche S. 24.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt °C	Verseifungszahl		Fraktion Nr.	Schmelzpunkt °C	Verseifungszahl	
		Einzelbestimmungen	Mittel			Einzelbestimmungen	Mittel
29, 30	45,4—46,5	220,9	220,9	**41**	53,1—53,3	224,8 ; 224,4	224,6
31	47,8—48,0	221,4 ; 221,8	221,6	**42**	53,0—53,5	232,9 ; 233,1	233,0
32	48,9—49,0	224,6 ; 224,9	224,8	**43, 44, 45**	53,7—55,7	233,2 ; 233,0	233,1
33	48,8—48,9	226,1 ; 225,8	226,0	**46, 47**	55,9—56,1	232,9 ; 233,3	233,1
34, 35	50,3—50,5	228,4	228,4	**48**	57,4	233,5 ; 233,8	233,6
36	51,3	226,3 ; 226,9	226,6	**49, 50**	57,9—58,4	205,3	205,3
37	51,7—51,8	231,5 ; 231,9	231,7	**51**	58,8	200,1 ; 200,3	200,2
38	52,4	232,4 ; 232,9	232,6	**52**	64,6	198,9 ; 198,8	198,8
39	52,9	230,1 ; 230,1	230,1	**53, 54, 55**	65,8—68,8	198,4 ; 198,5	198,4
40	53,2	219,6 ; 219,1	219,4	**56**	69,3	197,3 ; 197,4	197,4

die in der Mitte liegenden starken Fraktionen Nr. **46** und **47** mit dem mittleren Schmelzpunkt 56,0° einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Untersuchung des Glycerides der Fraktionen Nr. **46** und **47** vom Schmelzpunkt 56,0°.

Bestimmung der Verseifungszahl. Sie hatte folgendes Ergebnis:

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl	
2,1218 g	0,4942 g	232,9	Mittel 233,1
2,0454 g	0,4772 g	233,3	

Untersuchung der Fettsäuren. Zur näheren Kennzeichnung der Fettsäuren wurden die vereinigten Seifenlösungen von der Bestimmung der Verseifungszahl nach vollständigem Abdampfen des Alkohols mit Salzsäure in der Siedehitze zerlegt und die Fettsäuren nach dem Auswaschen in 20 ccm 96% vol.-%-igem Alkohol gelöst und einer fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen. Hierbei wurden die Fettsäuren in der oben (S. 10) beschriebenen Weise derart in 3 Fraktionen zerlegt, daß die erste und dritte Fraktion etwa je $^1/_{10}$ und die mittlere $^8/_{10}$ der Fettsäuren enthielt. Im ganzen wurden 3,6120 g Fettsäuren angewendet. Die Ergebnisse waren folgende:

Fraktion Nr.	Gewicht der Fettsäuren g	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Säurezahl der Fettsäuren			
			Angewendete Substanz g	Verbrauch an KOH g	Säurezahl	
1	0,3835	53,6°	0,3711	0,0912	245,7	
2	2,8578	53,6°	2,8467	0,6997	245,8	Mittel 245,7
3	0,3241	53,6°	0,3161	0,0776	245,6	

Hiernach stimmen bei den drei Fraktionen sowohl die Schmelzpunkte als auch die Säurezahlen vollkommen überein. Hierdurch ist erwiesen, daß es sich bei dem

Glycerid mit dem Schmelzpunkt 56,0° um ein einfaches Triglycerid handelt, das, wie der nachstehende Vergleich ergibt, Trimyristin ist.

	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Fettsäuren	
			Säurezahl	Schmelzpunkt
Glycerid 56,0°	56,2° (korrig.)	233,1	245,7	53,8° (korrig.)
Trimyristin	56,6°	233,1	245,8	53,8°

Untersuchung der Fraktion Nr. **56** vom Schmelzpunkt 69,3°.

Bestimmung der Verseifungszahl. Sie hatte folgendes Ergebnis:

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl	
2,3458 g	0,4626 g	197,3	Mittel 197,4
2,5143 g	0,4973 g	197,4	

Untersuchung der Fettsäuren. Zur genauen Kennzeichnung der vorhandenen Fettsäuren wurden die Seifenlösungen von der Bestimmung der Verseifungszahl zusammengegeben und nach vollständigem Abdampfen des Alkohols unter Zugabe von 300 ccm Wasser mit Salzsäure in der Siedehitze zersetzt, und die so abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Reinigen[1]) einer fraktionierten Fällung nach dem Verfahren von Heintz mit Magnesiumacetat unterworfen. Die Fettsäuren wurden in 400 ccm 96 vol.-%-igem Alkohol gelöst und die Fällung mit Magnesiumacetat so vorgenommen, daß die erste Fraktion etwa $^1/_{10}$, die zweite $^4/_{10}$, die dritte ebenfalls $^4/_{10}$ und der Rest wiederum $^1/_{10}$ der angewendeten 4,2534 g Fettsäuren vom Schmelzpunkt 68,7° ausmachte. Die Ergebnisse der fraktionierten Fällung sowie der Bestimmung der Säurezahlen[2]) waren folgende:

Fraktion Nr.	Gewicht der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Säurezahl der Fettsäuren		
			Angewendete Substanz	Verbrauch an KOH	Säurezahl
	g	g	g	g	
1	0,3415	68,8°	0,3301	0,0651	197,2
2	1,8075	68,8°	1,7910	0,3526	196,9 Mittel 197,1
3	1,6418	68,8°	1,5918	0,3136	197,0
4	0,2141	68,8°	0,2010	0,0397	197,4
5 (Rest)[3])	0,0530	67,5°	—	—	—

Diese Untersuchungen zeigen das überraschende Ergebnis, daß die Säurezahl und die Verseifungszahl übereinstimmten und den für Stearinsäure kennzeichnenden Wert aufwiesen. Auch der Schmelzpunkt der Fraktion 69,3° (korrig. 69,7°) stimmte mit dem der Stearinsäure überein.

Hiernach bestand also die Fraktion Nr. **56** aus Stearinsäure.

[1]) Die Fettsäuren wurden mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, bis darin keine Cl-Ionen-Reaktion mehr festzustellen war.

[2]) Wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl ausgeführt.

[3]) Die Mutterlauge der letzten Fällung wurde mit Natronlauge eingedampft, die Fettsäuren abgeschieden, mit Magnesiumacetat gefällt und wiederum abgeschieden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunkten einzelner Fraktionen bei den fraktionierten Lösungen der Muskatbutter zum Teil auf diese Gegenwart von Stearinsäure zurückzuführen waren. Leider war es unterlassen worden, das Ausgangsfett vor der fraktionierten Lösung zu entsäuren, was sich bei der Untersuchung anderer Fette nicht als erforderlich erwiesen hatte, im vorliegenden Falle sich aber als besonders störend bemerkbar machte, weil die Löslichkeit der Stearinsäure in Äther gegenüber der des Trimyristins verhältnismäßig gering ist. Ferner erklärt sich aus der Gegenwart der Stearinsäure in der Fraktion Nr. **56** auch die starke Abnahme dieser Fraktion bei der Umfällung aus Alkohol von 26,0 auf 13,8 g (vergl. Tabelle 24) und ferner die von vornherein auffallende Erscheinung, daß bei der ersten fraktionierten Lösung sich anscheinend die am höchsten schmelzenden Glyceride in dem in Alkohol löslichen Anteile der Muskatbutter fanden; vergl. die Tabellen 1 und 2 (S. 13).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In der Muskatbutter wurde als schwerstlösliches Glycerid Trimyristin vom Schmp. 56,2° (korrig.) nachgewiesen, dessen Menge etwa 40% des Ausgangsfettes betrug.

2. Ferner fand sich in der untersuchten Muskatbutter freie Stearinsäure in einer Menge von etwa 6% des Ausgangsfettes.

IV. Synthetische Darstellung gemischter Glyceride der Laurin- und Myristinsäure.

Da aus Lorbeeröl und Muskatbutter gemischte Glyceride nicht erhalten worden waren und solche anscheinend bisher weder in natürlichen Fetten gefunden noch synthetisch dargestellt sind, wurden die beiden Glyceride α-Laurodimyristin und α-Myristodilaurin nach dem Verfahren von E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind[1]) synthetisch dargestellt. Dieses Verfahren liefert zuverlässigere Ergebnisse als das von Guth, bei dem nach den Untersuchungen von E. Fischer eine Umlagerung der Acyle stattfindet, sodaß es schließlich zweifelhaft sein kann, ob tatsächlich im Endprodukt die α- oder β-Verbindung vorliegt. Das Verfahren von E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind beruht auf der Acylierung des Acetonglycerins, der Abspaltung des Acetons und der darauffolgenden Veresterung der freien Hydroxylgruppen mittels der Säurechloride[2]).

Eigene Untersuchungen.

Zur Synthese wurde Laurinsäurechlorid von Kahlbaum verwendet, und da Myristinsäurechlorid im Handel nicht erhältlich war, wurde es aus Myristinsäure von Kahlbaum nach dem Verfahren von F. Krafft[3]) dargestellt. Die Myristinsäure war gelbbraun gefärbt, da sie aus Muskatbutter gewonnen war; trotzdem war sie hinsichtlich Schmp. 55,8° und Verseifungszahl 246,4 als rein anzusehen.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1920, **53**, 1589.

[2]) Nähere Angaben über das Verfahren finden sich in den Arbeiten von C. Amberger und K. Bromig (Biochem. Zeitschr. 1922, **130**, 252) sowie von C. Amberger und A. Wiesehahn (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1923, **46**, 291).

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1884, **17**, 1378.

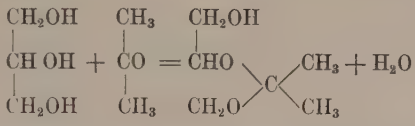
Zur Darstellung des Myristinsäurechlorides wurden gleiche Moleküle zerriebener Myristinsäure und Phosphorpentachlorid zusammengegeben. Die alsbald beginnende Reaktion wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Entfernung des Phosphoroxychlorides im luftverdünnten Raume, zuletzt unter etwa 15 mm Druck bis gegen 150°, erhitzt. Die Menge des im Vakuumkolben zurückgebliebenen Öles entsprach der Menge, die sich der Theorie nach an Myristinsäurechlorid bilden mußte. Letzteres war ebenfalls braun gefärbt.

Zur Synthese des Säurechlorides wurden 100 g Myristinsäure und 91,2 g Phosphorpentachlorid verwendet. An Myristinsäurechlorid wurde etwa 108 g erhalten.

A. Darstellung von α-Lauro-αβ-dimyristin.

$C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)\cdot(C_{14}H_{27}O_2)_2$.

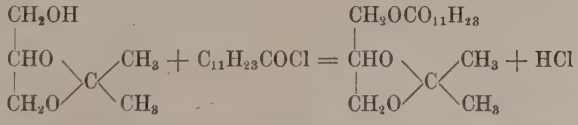
a) Acetonglycerin: Die Synthese des α-Lauro-αβ-dimyristins erfolgte über Acetonglycerin, das nach dem von E. Fischer und E. Pfähler[1]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde.



In 800 ccm frischdestilliertes Aceton wurde soviel trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis der Gehalt 1,5% betrug. Die Gewichtszunahme war hierbei 10 g. Darauf wurden 135 g wasserfreies frischdestilliertes Glycerin und 80 g wasserfreies geschmolzenes Natriumsulfat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb zwei Tage stehen. Die Hauptmenge der Salzsäure wurde durch Schütteln mit Bleicarbonat entfernt, abgesaugt und das Filtrat nach Zusatz von Silberoxyd destilliert.

Nach Entfernung des Acetons ging das Acetonglycerin unter 11 mm Druck bei 82,4° als wasserklare, geruchlose Flüssigkeit von öliger Konsistenz über. Durch Rektifikation im Vakuum wurde das Produkt gereinigt. Die Ausbeute betrug 130 g, etwa 70% der Theorie.

b) Monolauroacetonglycerin:

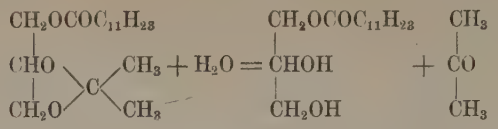


Die Darstellung des Monolauroacetonglycerins erfolgte ebenfalls nach der Methode von E. Fischer[2]). Zu 5,3 g Acetonglycerin wurden 4,8 g Chinolin und 10 g Laurinsäurechlorid gegeben. Das Gemisch blieb 24 Stunden stehen. Darauf wurde mit 200 ccm Äther aufgenommen und 150 ccm 0,5 N.-Schwefelsäure zugesetzt. Nach Entfernung der wässerigen Schicht wurde die ätherische Lösung noch zweimal mit je 50 ccm Schwefelsäure, sodann mit 50 ccm 10%-iger Kaliumbicarbonatlösung und hierauf mit Wasser gewaschen. Das Filtrat der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurde der Destillation unterworfen und nach Entfernung des Äthers als Rückstand ein schwach grün gefärbtes — das Chlorid der Laurinsäure

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1920, **53**, 1607.
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1895, **28**, 1167.

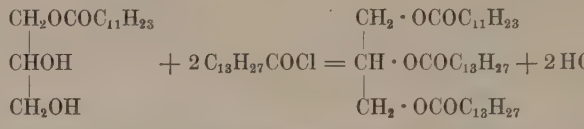
war schwach grün gefärbt, da letztere aus Lorbeeröl gewonnen wurde — Öl erhalten. Sein Schmelzpunkt lag bei etwa 8°. Ausbeute 9 g.

c) α-Monolaurin.



Zur Gewinnung des α-Monolaurins wurde das Monolauroacetonglycerin in 100 ccm Äther gelöst und mit der gleichen Menge Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) versetzt. Beim Umschütteln wurde unter Erwärmung das Aceton abgespalten. Nach 1 Stunde wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine weiße krystallinische Substanz, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Äther den Schmp. 58,6° zeigte. Ausbeute 7 g.

d) α-Lauro-αβ-dimyristin:



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte nach C. Amberger und K. Bromig[1]). 7 g α-Monolaurin wurden unter schwachem Erwärmen in 20 ccm wasserfreiem Chloroform gelöst und mit einer Mischung von 7,0 g Chinolin und 12,5 g Myristinsäurechlorid unter Umschütteln allmählich versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich bei Zugabe des Säurechlorides und wurde dann mittels Chloroforms wieder in eine klare Lösung übergeführt. Nach 2 Tagen wurde das Reaktionsgemisch weiter verarbeitet. Nach Zugabe von 200 ccm Äther und ebensoviel ccm 0,5 N.-Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch gewaschen und diese Reinigung noch zweimal mit je 120 ccm 0,5 N.-Schwefelsäure wiederholt. Zuletzt wurde mit 50 ccm einer 10%-igen Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt. Nach öfterem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser wurde sie in der Kälte der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle wurden fünfmal aus Äther umkrystallisiert und darauf durch fraktionierte Lösung in bekannter Weise in 6 Fraktionen geteilt. Die Schmelzpunkte der aus den Mutterlaugen auskrystallisierten Glyceride wurden bestimmt und bei deren Übereinstimmung das Glycerid für einheitlich und rein befunden.

Mutterlauge Nr.	1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt	43,2°	43,1°	43,3°	43,3°	43,3°	43,2°

Der mittlere Schmelzpunkt betrug demnach 43,2°. Ein zweiter, dem ersten parallel geführter Versuch der Darstellung von α-Lauro-αβ-dimyristin, der mit gleichen Substanzmengen ausgeführt wurde, ergab nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Äther ein Glycerid mit dem Schmp. 43,1°. Letzterer stimmte mithin mit dem Schmelzpunkt des zuerst dargestellten Glycerides überein. Von dem Glyceride des ersten Versuches (A) wurde eine eingehendere Analyse ausgeführt, von dem des zweiten Versuches (B) wurde nur die Verseifungszahl bestimmt.

[1]) Biochem. Zeitschr. 1922, **130**, 257.

Analyse.

1. Bestimmung der Verseifungszahl:

Versuch	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl berechnet für ein Laurodimyristin
A a)	2,0395 g	0,5003 g	242,5		
A b)	1,8158 g	0,4396 g	242,1	242,3	242,3
B	2,0115 g	0,4876 g	242,4		

2. Der Schmelzpunkt des Fettsäuregemisches lag bei 45,9°.

3. Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren. Die Berechnung aus der Verseifungszahl ergab für a) 218,6 und für b) 219,0.

Die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Säurezahl — bestimmt nach Art der Verseifungszahl — ergab:

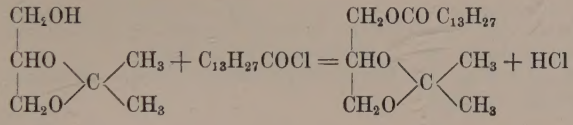
	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl	Molekulargewicht gefunden		Molekulargewicht berechnet
a)	1,6014 g	0,4111 g	256,7	218,5	218,8	218,8
b)	1,5049 g	0,3856 g	256,2	219,0		

Die gefundenen Werte stimmen demnach mit denen des Laurodimyristins überein. Nach dem Wege der Synthese ist das dargestellte Glycerid ein α-Lauro-$\alpha\beta$-dimyristin.

B. Darstellung von α-Myristo-$\alpha\beta$-dilaurin.

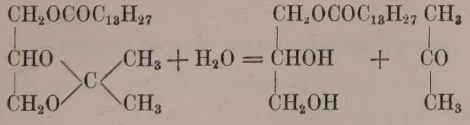
$C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)(C_{12}H_{23}O_2)_2$.

a) Monomyristoacetonglycerin:



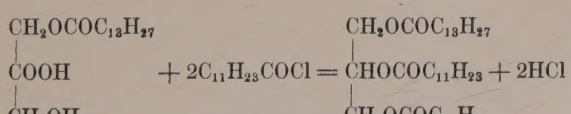
5,35 g Acetonglycerin wurden mit 4,8 g Chinolin und 10 g Myristinsäurechlorid versetzt. Nach 24 Stunden wurde in der unter A b (S. 25) angegebenen Weise aufgearbeitet und ein braungefärbtes Öl erhalten, das den Schmelzpunkt 15,3° zeigte. Die Braunfärbung rührte, wie bereits erwähnt, von der Myristinsäure her. Ausbeute 9 g.

b) α-Monomyristin:



Das nach a erhaltene Monomyristoacetonglycerin wurde in Äther gelöst und unter Zugabe von Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) unter starkem Schütteln das Aceton abgespalten. Das aus dem Reaktionsgemisch isolierte Monomyristin wurde dreimal aus Äther umkrystallisiert und der Schmelzpunkt 67,9° festgestellt. Ausbeute 7,4 g.

c) α-Myristo-$\alpha\beta$-dilaurin:



7,4 g α-Monomyristin wurden unter schwachem Erwärmen in 20 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit einer Mischung von 7,2 g Chinolin und 13,2 g Laurinsäurechlorid langsam unter Umschütteln versetzt. Bei eintretender Trübung wurde Chloroform zugesetzt. Nach 2 Tagen wurde, wie beim α-Lauro-αβ-dimyristin angegeben, aufgearbeitet. Die aus Äther durch fünfmaliges Umkrystallisieren erhaltenen Krystalle wurden durch fraktionierte Lösung in 6 Teile geteilt und deren Schmelzpunkt bestimmt. Die Untersuchung zeigte, daß ein einheitliches Glycerid vorlag:

Mutterlauge Nr.	1	2	3	4	5	6
Schmelzpunkt .	37,9°	38,0°	38,1°	38,0°	38,0°	38,0°

Der mittlere Schmelzpunkt betrug demnach 38,0°.

Ein zweiter Versuch ergab ein Glycerid mit dem Schmelzpunkt 38,1°.

Von dem Glycerid des ersten Versuches (A) wurde eine eingehendere Analyse ausgeführt, von dem des zweiten Versuches (B) wurde nur die Verseifungszahl bestimmt.

Analyse.

1. Bestimmung der Verseifungszahl:

Versuch	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl berechnet für ein Myristodilaurin
A a)	1,6007 g	0,4040 g	252,4		
A b)	1,7413 g	0,4400 g	252,7	252,5	252,5
B	2,0041 g	0,5060 g	252,5		

2. Der Schmelzpunkt des Fettsäuregemisches lag bei 35,5°.

3. Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren: Die Berechnung aus der Verseifungszahl ergab für a) 209,6 und für b) 209,3.

Die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Säurezahl — bestimmt nach Art der Verseifungszahl — ergab:

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl	Molekulargewicht gefunden		Molekulargewicht berechnet
a)	1,3862 g	0,3708 g	267,5	209,7	209,6	209,5
b)	1,5173 g	0,4063 g	267,8	209,5		

Die gefundenen Werte stimmten demnach mit den Werten für ein Myristodilaurin überein. Nach dem Wege der Synthese liegt ein α-Myristo-αβ-dilaurin vor.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Synthese des Laurodimyristins über Acetonglycerin ergab ein α-Lauro-αβ-dimyristin vom Schmelzpunkt 43,3°.

2. Die Synthese des Myristodilaurins über Acetonglycerin führte zu einem α-Myristo-αβ-dilaurin vom Schmelzpunkt 38,0°.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 25. September 1902 zu Münster i. W. und legte dortselbst am 3. Februar 1921 die Reifeprüfung am Städtischen Gymnasium und Realgymnasium ab. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften an der Universität zu Münster, wo ich am 13. Juni 1923 das erste und am 13. Mai 1924 das zweite Verbandsexamen bestand.